

19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

【特許請求の範囲】

特許公開番号 2002-308948

平成14年10月23日(2002.10.23)	
(43) 公開日	
特許記号	P 1
C 0 8 F 283/08	C 0 8 F 283/08
B 3 2 B 27/00	B 3 2 B 27/00
1 0 3	1 0 3
Z A B	Z A B
C 0 8 F 290/06	C 0 8 F 290/06
C 0 8 J 5/18	C 0 8 J 5/18
C E Z	C E Z

特許2001-112408[P2001-112408]	特許2001-112408[P2001-112408]
平成13年4月11日(2001.4.11)	平成13年4月11日(2001.4.11)
出願番号	(71)出願人 000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
出願日	(72)発明者 棚末 支裕 神奈川県川崎市川崎区花光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
	(72)発明者 片寄 黒雄 神奈川県川崎市川崎区花光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
	(74)代理人 100108693 护理士 嘉井 錠夫 (外3名)

〔発明の名称〕 硬化性樹脂組成物

〔特許の要約〕 (修正) (A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B) 架橋剤、及び(C) 下記式(1)、

$$P(O)Ar_2 \cdots \cdots \cdots (1)$$
 ここでRはビニル基、アリル基、メタリル基、またはアーフテニル基、またArはC₆～C₁₀のアリール基もしくは炭水素基を有するアーフル基である。)で示され、(A) + (B) 100質量部に対し、(A) 1.0～8質量部の割合で必須成分として合ひ硬化性樹脂組成物(以下「本発明」といふ)を製造し、それを用いて、硬化性複合材料、その硬化物、その硬化体と金属箔からなる積層体及び金箔を提供する。

〔請求項〕 (A) 稽燃性、耐水性、耐熱性が付与された硬化性樹脂組成物(フィルム)、それと差材からなる硬化性複合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び金箔を提供する。

〔要約〕 (A) 稽燃性、耐水性、耐熱性が付与された硬化性樹脂組成物(フィルム)、それと差材からなる硬化性複合材料、その硬化体、その硬化体と金属箔からなる積層体及び金箔を提供する。

[0002]

する試みがなされて來ている。すなまち、例へばハロゲンブリーバの化合物として金風水酸化物やリノン酸エステル、ポリリノン酸モノニウム等がこれまでおもられて來た。しかししながら、例えば金風水酸化物を用いることの利點は、酸性物質である所酸性は性質されるが十分で難燃性を付与するが困難、リノン酸エステルを用いると十分な酸性物質難燃性は付与されるが所酸性を維持するが困難、ボリニウムを用いると所酸性を維持したまま十分な酸性物質難燃性が得られると共に水に没消滅すると貯蔵性が良好であるが、硬軟性に付与しない、それと併せてアルカリ性はハロゲンブリーバポリニウムエーテル脂質の持続性である所酸性及び所難燃性を維持しながら十分な難燃性を付与するのには困難であった。

【00007】 **【明発が解決しようとする課題】** 本明発は上記問題点を解決すべくくなされたものであり、組成物中にハロゲンを含有するハロゲンフリーで耐燃性及び耐水性を有する十分な燃焼性が付与された硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【00007】 **【明発が解決するための手段】** 本明発は、第1に (A) ポリビフェニルエーテル系樹脂、(B) 增粘剤、(C) 防湿剤を含有する。

RP(O)Ar₂……………(1)

(ここでRPはビニル基、アリル基、メタリル基、または1-ブチニル基である。またArはC₆～C₃₀のアリール基もしくは炭化水素基互換基であり、2つ共存する場合、(A)と(B)は全く異なるつてよく、(A)と(B)は互いに拮抗して作用する。)を示され、反応性置換基を有するジアリールホスフィンオキシン二鈍體を含む、[(A)+(B)]100質量部に(A)が1.0～9.8質量部、(B)が9.0～2質量部に(A)が1～8.0質量部である陽極性化合物が得られる。このフィルムは(1)～(4)のいずれかの構成物は、全體としてハロゲンを含んでいない、(A)がポリフェニレンエーテル系[00008]ここで、(A)がポリフェニレンエーテル系

このする硬塑性複合材料を提供する。第4に、第3の硬塑性複合材料を硬化して得られた硬塑性複合材料を提供する。第5に、第4の硬塑性複合材料と金属性からなる板層を提供する。第6に、第1の硬塑性複合材料と板層を形成されたことを特徴とする耐衝撃性を有する複合材料を金属性を提供する。

アーテルの共潤体、2、6-シアルノフェノールヒドロキシアルキル-2-フェニルフェノールの共潤体、水在下でメチルフェノールと多量のフェノール化合物の存在下で組合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル脂質、例えは、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているような、2、6-シメチルフェノールを置換アミニヤ脂族族2アミンの存在下で重合して得られる含窒素ポリフェニレンエーテル脂質等が得られる。

本発明においてはアルカリボリフェニレンエーテル、無ホーリン酸系芳香族酸がボリフェニレンエーテル等を使用することが特に好ましい。本発明において、(A)ボリフェニレンエーテル成分と、(B)成分との組合せは、(A)成分と、(B)成分との組合せ、(A)+(B)と100重量部に対して、1.0～9.8質量部部、好ましくは1.0～8.0質量部、より好ましくは2.0～7.5質量部の範囲で加えるのが望ましい。(A)成分为が100重量部未満の場合は、環化体の耐衝撃性が低下するという問題を生じ、9.8質量部を超えた場合は硬化剤の耐衝撃性が低下するという問題を生じる。

(0013) 本発明に用いられる(B)架橋剤の例としとしては、シリアルフタルート、ジビニルベンゼン、多官能多官能性アリコロイル化合物である。

いう問題を生じる。本発明において(B)成分には、多官能性不飽和結合含有化合物が必ず含まれていないなければならない。

[0017] 本発明において(C)成分として用いられるのは、下記式(1)

RP(O)Ar₁ (1)

(ここでRPはビニル基、アリル基、メタリル基、または1-ブチニル基である。またAr₁はC₆～C₃₀のアリール基もしくは炭化水素基置換アリールであり、2-クロアリール基は常に1個以上に限らない)によっても、これら結合を介して互いに結合されている。

反応性置換基を有するジアリールホスホキド誘導体である。

系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0029】上記の構造形状と整理は、本発明の硬化性樹脂材料の場合と同様の条件で行なうことができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂封付き金属箔とし使用することも可能である。本発明の樹脂封付き金属箔は、は、本発明の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたものである。ここで用いられる金属箔として、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3~200 μm 、より好ましくは3~10 μm の範囲である。

【0030】本発明の樹脂封付き鋼箔を製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば（A）(C)の組成物とそれをその混合溶液中に均一に溶解または分散させ、金属性箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成液の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

【0031】【発明の発明形態】次に本発明の実施形態の例を実施例に基づき説明する。以下の実施例および比較例において「部」とは「質量部」を意味する。

【実施例1】(A)成分として30%、0.5%/ d のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/η_{CHCl} 0.54のボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてトリアルシンエーテル50部、シアノアクリレート50部、(C)成分としてアリル基の当量率を求めたところ、4%であつた。

【実施例2】(A)成分として30%、0.5%/ d のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/η_{CHCl} 0.54のボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてアリル基の当量率を求めたところ、4%であつた。

【実施例3】(A)成分として30%、0.5%/ d のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/η_{CHCl} 0.54のボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてアリル基の当量率を求めたところ、4%であつた。

【実施例4】(A)成分として30%、0.5%/ d のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/η_{CHCl} 0.54のボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてアリル基の当量率を求めたところ、4%であつた。

【実施例5】(A)成分として30%、0.5%/ d のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{SP}/η_{CHCl} 0.54のボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてアリル基の当量率を求めたところ、4%であつた。

分としてトリアリルソシアヌレート40部、(C) 成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(A1d richせ製)30部、硬化促進剤としてバーヘキシン25B(日本油脂社製)6部、更にポリスチレン(GP PS、重錆平均分子量2.7万)4部をトルエンに溶解させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行った。以上実施例1～5の結果を表1に示す。

[0037]

【表1】

実施例No.		1	2	3	4	5
(A) 成分 /質量部	ポリエニレンエーテル 無水マレイン酸	50	50	65	66	
(B) 成分 /質量部	トリアリルソシアヌレート アリル化	46	46	40	45	30
その他の成分 /質量部	GPPS ¹⁾ バーヘキシン2.5B ²⁾ SEBS ³⁾	4	4	4	4	6
(C) 成分 /質量部	シリカ ⁴⁾ アリルジフェニル ホスフィンオキシド ⁵⁾	30	30	30	20	
燃焼性試験 ガラス転移温度(UL9.4)結果 水浸後	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0
水浸後 水浸後	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0

実施例No.		6	7	8
(A) 成分 /質量部	ポリエニレンエーテル 無水マレイン酸	30	30	
(B) 成分 /質量部	トリアリルソシアヌレート ビスエーノールA型エボキシ樹脂	10	10	20
その他の成分 /質量部	ノボラック型エボキシ樹脂 フェノールノボラック樹脂	20	20	20
(C) 成分 /質量部	イミダゾール バーヘキシン2.5B アリルジフェニル ホスフィンオキシド ガラス転移温度 /℃	2	2	2
燃焼性試験 ガラス転移温度(UL9.4)結果 水浸後	Y-0 Y-0 Y-0	166 165 173	166 165 173	166 165 173
水浸後 水浸後	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0

すなわち実施例6～8では、(C) 成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリエニレンエーテル系樹脂／エボキシ樹脂／多官能性不飽和結合有化合物系において耐水性、耐熱性を維持したままV-0となつた。

【0040】
【実施例9、10】硬化性樹脂組成物の組成部数を表3

表3

実施例No.		9	10
(A) 成分 /質量部	ポリエニレンエーテル 無水マレイン酸	90	10
(B) 成分 /質量部	トリアリルソシアヌレート バーヘキシン2.5B	10	90
その他の成分 /質量部	アリルジフェニル ホスフィンオキシド	20	50
燃焼性試験 ガラス転移温度(UL9.4)結果 水浸後	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0	Y-0 Y-0 Y-0
水浸後 水浸後	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0	0.0 0.0 0.0

すなわち実施例1～5では(C) 成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリエニレンエーテル系樹脂／多官能性不飽和結合有化合物系において耐水性、耐熱性を維持したままV-0となつた。

【0039】
【表2】

【実施例6～8】硬化性樹脂組成物の組成部数を表2の

4の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性、ガラス転移温度、水浸後後の積層体の質量減少分の測定を行つた。以上実施例1～12の結果を表4示す。

【0042】
【実施例11、12】硬化性樹脂組成物の組成部数を表

表4

表4

実験例No.		実験例1		
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	11	12	13
／質量部	無水マレイン酸性	50	50	50
(B) 成分	ポリフェニレンエーテル	50	50	50
／質量部	トリアリイソシアヌレート	48	48	48
その他成分	GPPS	4	4	4
／質量部	バーベキシン2.5B	6	6	6
(C) 成分	アリジフェニルオキシド	1	5	1
／質量部	ホスフィンオキシド	1	5	1
燃焼性試験 (UL9.4) 結果	IV	V-1	IV	IV
ガラス転移温度 / °C	173	173	173	173
水浸後の質量減少率 / %	0.0	0.0	0.0	0.0

すなわち (C) 成分の添加量が [(A) + (B)] 1.0 0 質量部未満の場合、耐水性、耐燃性を維持したまま、V-0 には到達しなかったが (B)、V-1 の難燃性を発現した。

【0044】

【実験例1-3】実験例2と同様にニクスを作製し、これを 60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を窒素気流下、真空プレス中で 180°C、9.0分間加熱して硬化を得た。この硬化体の燃焼性試験結果は V-0 であった。また実験例1と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 17.6°Cであった。更に 25°C 2.4時間水浸後の、積層体の質量減少率は 0.0%であった。

【0045】

【実験例1-4】実験例2と同様にニクスを作製し、これを PET フィルム上に燃焼し、60°Cで3時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得た。この硬化性フィルムを窒素気流下、真空プレス中で 180°C、9.0分間加熱して硬化フィルムを得た。

表5

実験例No.		実験例1		
(A) 成分	無水マレイン酸性	13	14	15
／質量部	トリアリイソシアヌレート	46	46	46
(B) 成分	GPPS	4	4	4
／質量部	バーベキシン2.5B	6	6	6
その他成分	アリジフェニルオキシド	30	30	30
／質量部	ホスフィンオキシド	30	30	30
燃焼性試験 (UL9.4) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 / °C	176	175	176	176
水浸後の質量減少率 / %	0.0	0.0	0.0	0.0

すなわちガラスクロスの入っていない、硬化体、硬化アリルム、硬化樹脂付き面においても、(C) 成分としてアリジフェニルホスフィンオキシドを用いることにより耐水性、耐燃性を維持したまま V-0 となつた。

【0048】

【比較例1-3】(C) 成分としてアリジフェニルホスフィンオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、

【表6】

表6

比較例No.		比較例1		
(A) 成分	ポリフェニレンエーテル	1	2	3
／質量部	無水マレイン酸性	50	50	60
(B) 成分	トリアリイソシアヌレート	46	46	60
／質量部	ポリフェニレンエーテル			
(C) 成分	トリアリイソシアヌレート	46	46	40
／質量部	その他の成分			
その他成分	GPPS			
／質量部	バーベキシン2.5B			
(D) 成分	アリジフェニルオキシド	4	4	4
／質量部	ホスフィンオキシド	30	30	30
燃焼性試験 (UL9.4) 結果	V-0	V-0	V-0	V-0
水浸後の質量減少率 / %	0.0	0.0	0.0	0.0

8) 大化化学(株) 試験 PX-200

社製) を用いた以外はそれぞれ実験例1～3と同様に積層体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸後の積層体の質量減少率の評価を行った。以上比較例4～6の結果を表7にまとめて示す。

【0050】

【比較例4～6】(C) 成分としてアリジフェニルオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、

【表7】

9) 昭和電工(株) 試験 ハイジグナイト H43N

社製) を用いた以外はそれぞれ実験例1～3と同様に積層体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸後の積層体の質量減少率の評価を行った。以上比較例7～9の結果を表8にまとめて示す。

【0051】

【比較例7～9】(C) 成分としてアリジフェニルオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、

【表8】

【表9】

表8

比較例No.	
(A) 成分 /質量部	ポリエニレンエーテル 7 無水マレイン酸性 8 ポリエニレンエーテル 9
(B) 成分 /質量部	アリル化 ポリエニレンエーテル 60
(C) 成分 /質量部	トリアリルベンジアヌレート 46 GPPS 46 バーベキシング 2.5B 6 ポリリン酸アンモニウム 30
燃焼試験 (UL 9.4) 結果	V-0 V-0
ガラス転移温度 /℃	178 176
水浸後の質量減少率 /%	0.2 0.2

1) チツソ(株) 製 テラ-ジュエ C60

すなわち、(C) 成分としてポリリン酸アンモニウムを -2000) を用いた以外は実験例1.3～1.5と同様にそれぞれ硬化体、硬化フィルム、積固体を作製し、燃焼用いた場合、耐熱性を維持したままV-0となつたが、2.5℃4時間水浸後の質量減少率が0.2%あり、2.5℃4時間水浸後の質量減少率が0.2%あり、実用に供し得なかつた。

【比較例1.0～1.2】(C) 成分としてアリルジフェニルホスファチド (Aldrich社製) の代わり

に芳香族二量体型リン酸エスチル(大化化社製、PX

表9

比較例No.	
(A) 成分 /質量部	無水マレイン酸性 50 トリアリルベンジアヌレート 50
(B) 成分 /質量部	アリル化 ポリエニレンエーテル 60
(C) 成分 /質量部	GPPS 46 バーベキシング 2.5B 6 芳香族二量体型リン酸エスチル 30
燃焼試験 (UL 9.4) 結果	V-0 V-0
ガラス転移温度 /℃	83 82
水浸後の質量減少率 /%	0.0 0.0

すなわち、ガラスクロスの入っていない、硬化体、硬化フィルム、硬化樹脂付き密においても、芳香族二量体型リン酸エスチルでは耐水性が維持されV-0にはなるが、耐熱性が維持されなかつた。

【比較例1.3～1.5】(C) 成分として、アリルジフェニルホスファチド (Aldrich社製) の添加

表10

比較例No.	
(A) 成分 /質量部	ポリエニレンエーテル 無水マレイン酸性 ポリエニレンエーテル
(B) 成分 /質量部	アリル化 ポリエニレンエーテル
(C) 成分 /質量部	トリアリルベンジアヌレート GPPS バーベキシング 2.5B アリルジフェニル ホスファチド
燃焼試験 (UL 9.4) 結果	* * * * *

*・ワニス粘度が高すぎて含浸できなかつたため評価不能。

【0058】

すなわち、(C) 成分としてアリルジフェニルホスファチド (Aldrich社製) を用いても、添加部数が [(A)+(B)] 1.0質量部に対し、8.0部を超えた場合はワニス粘度が高くなりすぎて、基材に含浸させることができない。

フロントページの続き

(5) Int. Cl. // C 08 L 71:12

F1 索引記号: C 08 L 71:12

F ターム(参考) 40071 A439K A51 A51X A77

AF02 AF39 AF40 AF45 AF47
BB02 BB01

4P100 A801B AB33B AH10A A155A

BA02 CA02A CA03A EJ08A

GB43 JB06 JB12A JJ03

JJ07

4J026 AB22 BA05 BA07 BA22 BA40

BA41 BA46 DA05 DB36 GA07

4J027 AC01 AD06 AC10 BA16 BA17

BA18 BA22 BA23 BA29 CD02

CC03 CD01

【0059】

【比較例1.3～1.5】(C) 成分として、アリルジフェニルホスファチド (Aldrich社製) の添加

【表10】